



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE FERRO(II) DE
SOLUÇÃO AQUOSA – TRATAMENTO CINÉTICO E EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

CERRO LARGO – RS

2014

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE FERRO(II) DE
SOLUÇÃO AQUOSA – TRATAMENTO CINÉTICO E EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para a obtenção de grau de
Bacharel Engenheiro Ambiental da Universidade
Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Adriana Dervanoski da Luz

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fernanda Oliveira Lima

CERRO LARGO - RS

2014

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Braun, Julia Catiane Arenhart

UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE
FERRO(II) DE SOLUÇÃO AQUOSA TRATAMENTO CINÉTICO E
EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO/ Julia Catiane Arenhart Braun.
-- 2014.
53 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Dervanoski da Luz.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Oliveira Lima.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental, 2014.

1. Adsorção de Fe(II) de solução aquosa com
adsorvente natural. I. Luz, Prof^a. Dr^a. Adriana
Dervanoski da, orient. II. Lima, Prof^a. Dr^a. Fernanda
Oliveira, co-orient. III. Universidade Federal da
Fronteira Sul. IV. Título.

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

**UTILIZAÇÃO DE ADSROVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE FERRO(II) DE
SOLUÇÃO AQUOSA- TRATAMENTO CINÉTICO E EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

Trabalho de conclusão de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Adriana Dervanoski da Luz

Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª Fernanda Oliveira Lima

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em 02/12/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof^ª Dr^ª Adriana Dervanoski da Luz – UFFS



Prof Dr Diego Ricieri Manenti – UFFS



Prof Dr Fernando Henrique Borba – UFFS

*Dedico este trabalho aos meus pais,
René e Airte, por todo apoio, dedicação
e amor passados a mim e meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, René e Airte, e aos meus irmãos, Luana, Augusto e Roberta, por todo apoio, incentivo e dedicação.

À minha orientadora professora Adriana Dervanoski da Luz pelo apoio, disponibilidade e auxílio em todas as etapas da realização do trabalho.

À co-orientadora, professora Fernanda Oliveira Lima pela ajuda e disponibilidade.

Aos professores Bruno München Wenzel e Alcione Aparecida de Almeida pela disponibilização dos laboratórios para o desenvolvimento das atividades.

À todos os professores do curso de Engenharia Ambiental da UFFS, *campus* Cerro Largo, que passaram seus conhecimentos ao longo do curso.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, direção, administração, técnicos de laboratório, pelo auxílio prestado.

Ao Denilson, pela ajuda e companheirismo.

Aos colegas e amigos de graduação, pela amizade e por compartilharem de todas as dificuldades e alegrias desta caminhada.

Enfim, a todos que de alguma forma auxiliaram na graduação e na realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
3.1. Problemática ambiental.....	3
3.2. Adsorventes	3
3.3. Ferro.....	4
3.4. Adsorção	5
3.4.1. Cinética de adsorção	6
3.4.1.1. Equação de Pseudo-Primeira Ordem	7
3.4.1.2. Equação de Pseudo-Segunda Ordem	7
3.4.1.3. Modelo de Difusão Intrapartícula	8
3.4.2. Isotermas de adsorção.....	9
3.4.2.1. Equação de Langmuir	9
3.4.2.2. Equação de Freundlich.....	10
3.4.2.3. Equação de Langmuir-Freundlich.....	11
3.4.2.4. Equação de Radke-Prausnitz	11
3.4.3. Termodinâmica de Adsorção.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1. Material experimental	13
4.1.1. Preparo do adsorvente	13
4.1.2. Preparo das Soluções	13
4.2. Métodos analíticos	14
4.2.1. Curva de calibração	14
4.2.2. Caracterização do adsorvente	14
4.2.2.1. Análises físicas e químicas do adsorvente	14
4.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	15

4.3.	Procedimento Experimental.....	15
4.3.1.	Ativação Química da Casca de Bergamota	16
4.3.2.	Isoterma do pH	16
4.3.3.	Cinética de adsorção	16
4.4.	Isotermas de Adsorção	17
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1.	Caracterização do Adsorvente	18
5.1.1.	Análises físicas e químicas do adsorvente.....	18
5.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
5.2.	Curva de Calibração.....	20
5.3.	Teste do pH.....	22
5.4.	Cinética de adsorção	24
5.4.1.	Tratamento Cinético	24
5.5.	Isotermas de Adsorção	29
5.6.	Tratamento Termodinâmico.....	32
6.	CONCLUSÃO	35
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 5. 1. Curva de Calibração 1 para o Fe(II), com precisão de 97,3%.	20
Figura 5. 2. Curva de Calibração 2 do Fe(II), com precisão de 98,1%.	20
Figura 5. 3. Curva do pH para diferentes adsorventes, com concentrações de Fe(II) de 5 mg L ⁻¹ , 0,5 g de adsorvente.	23
Figura 5. 4. Cinética de adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim.	24
Figura 5. 5. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.	25
Figura 5. 6. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.	25
Figura 5. 7. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 6 mg L ⁻¹ de Fe(II), com a descrição dos 3 estágios.	Erro! Indicador não definido.
Figura 5. 8. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 6 mg L ⁻¹ de Fe(II), a 25°C.	27
Figura 5. 9. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 8 mg L ⁻¹ de Fe(II), a 25°C.	27
Figura 5. 10. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 10 mg L ⁻¹ de Fe(II), a 25°C.	28
Figura 5. 11. Isoterma de adsorção para o Fe(II) em diferentes temperaturas, w = 0,05 g de adsorvente.	29
Figura 5. 12. Isoterma de adsorção do Fe(II) a 25°C, w = 0,05 g de adsorvente.	30
Figura 5. 13. Isoterma de adsorção do Fe(II) a 35°C, w = 0,05 g de adsorvente.	30
Figura 5. 14. Isoterma de adsorção do Fe(II) a 45°C, w = 0,05 g de adsorvente.	31
Figura 5. 15. Plote de ln b versus T ⁻¹ da adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 5. 1. Parâmetros de regressão, resultados da análise de variância e apresentação dos limites de quantificação e detecção para quantificação de Ferro por espectrofotometria UV-Vis.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. 2. Parâmetros de regressão, resultados da análise de variância e apresentação dos limites de quantificação e detecção para quantificação de Ferro por espectrofotometria UV-Vis.....	21
Tabela 5. 3. Porcentagem de remoção de Fe(II) da água com a casca de bergamota.....	23
Tabela 5. 4. Caracterização física e química da casca de amendoim	18
Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe(II) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.	26
Tabela 5. 6. Parâmetros do ajuste de adsorção de Fe(II) utilizando-se do modelo de Difusão Intrapartícula.....	28
Tabela 5. 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	31
Tabela 5. 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.	31
Tabela 5. 9. Comparativo da capacidade de adsorção de diversos adsorventes em torno da temperatura ambiente, com q_{\max} obtido a partir do modelo de Langmuir....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. 10. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim.	33

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b_L	Constante de Langmuir que mede a energia de adsorção
b_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir-Freundlich
C	Intercepto com o eixo das ordenadas
C_e	Concentração de equilíbrio da solução
C_0	Concentração inicial da solução
h	Taxa de adsorção inicial
k_1	Constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem
k_2	Constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem
K_F	Fator de capacidade de Freundlich
$K_{RP}; F_{RP}; N_{RP}$	Constantes do modelo de Radke-Prausnitz
k_{in}	Constante de velocidade de difusão intrapartícula
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
m_{LF}	Parâmetro de heterogeneidade
n_F	Parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich
ppm	Parte por milhão
q_e	Capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
q_t	Capacidade de adsorção alcançada no tempo t
R	Constante dos gases ideais
R^2	Coeficiente de correlação
R_L	Fator de separação
RPM	Rotações por minuto
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume da solução
w	Massa de adsorvente
ΔH°	Variação da entalpia
ΔS°	Variação da entropia

ΔG°

Variação da energia livre de Gibbs

RESUMO

Nesse estudo foram realizadas as cinéticas, isothermas e o tratamento termodinâmico da adsorção dos íons Fe(II) presentes em soluções aquosas utilizando como adsorvente a casca de amendoim natural. Todos os experimentos foram agitados a 120 RPM e testadas concentrações de 3 a 10 mg L⁻¹, para os testes de pH utilizou-se uma razão 20 g de adsorvente para 1 L de solução de Fe(II), para a cinética de adsorção uma razão de 2,5 g L⁻¹ e para as isothermas uma razão de 2 g L⁻¹. Foram avaliadas a influência de três temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C, na adsorção de Fe(II). A elevação da temperatura a 45°C aumentou a capacidade de adsorção da casca de amendoim, indicando adsorção endotérmica. A cinética de adsorção foi analisada pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou melhores coeficientes de correlação (0,99) e se mostrou mais eficiente na descrição da taxa de adsorção. No modelo de Difusão Intrapartícula, o melhor coeficiente de correlação ocorreu no último estágio de adsorção (0,99) indicando a etapa governante como sendo a fase de equilíbrio final. As isothermas estudadas para descrever o equilíbrio de adsorção do Fe(II) em diferentes temperaturas foram Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz. Os melhores resultados do coeficiente de correlação foram encontrados nas isothermas de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz (0,99). Os parâmetros termodinâmicos da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) também foram analisados. Os valores negativos de ΔG° comprovam a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim.

Palavras-Chave: adsorção, Fe(II), casca de amendoim, solução aquosa.

ABSTRACT

In this study were performed the kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption of the ions Fe(II) from aqueous solutions using natural peanut shell as adsorbent. All experiments were stirred at 120 RPM and tested concentrations of 3 to 10 mg L⁻¹ for pH testing used a ratio of 20 g of adsorbent to 1 L solution of Fe (II), for the adsorption kinetics a ratio of 2.5 g L⁻¹ and the isotherms a ratio of 2 g L⁻¹. It was evaluated the influence of three temperatures different, 25°C, 35°C e 45°C, on the adsorption of Fe(II). The increase in the temperature until 45°C increased the adsorption capacity of the peanut shell, indicating endothermic adsorption. The adsorption kinetics was analyzed using the Pseudo-First Order model, Pseudo-Second Order model and Intraparticle Diffusion. The Pseudo-Second Order model exhibited the best correlation coefficient (0,99) and proved the most efficient in describing the adsorption rate. In the Intraparticle Diffusion, the best correlation coefficient occurred in the last adsorption stage (0,99), indicating the ruling stage as the final equilibrium phase. Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms were used to describe the adsorption equilibrium of Fe(II) at different temperatures. Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms demonstrated the best correlation coefficient (0,99). The thermodynamics parameters of Gibb's free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were also analyzed. The negatives values of ΔG° confirms the viability and spontaneity of the adsorption process by peanut shell.

Keywords: adsorption, Fe(II), peanut shell, aqueous solution.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico observado nos últimos anos tem proporcionado um aumento na capacidade produtora da humanidade, melhorando seu padrão de vida e dando uma maior acessibilidade aos bens de consumo disponíveis. Porém, juntamente com o desenvolvimento e o consumismo, aumentou-se a poluição ambiental que acaba por afetar também a qualidade de vida das pessoas (ZAMBON, 2003).

Um dos principais impactos negativos proveniente da industrialização mundial, é a poluição das águas. O fator mais relevante dessa contaminação dos recursos hídricos, é a presença de metais pesados nas águas provenientes da disposição inadequada de efluentes industriais em corpos receptores. Estes compostos não são biodegradáveis se bioacumulam em organismos vivos provocando várias doenças e distúrbios (CHOY e MCKAY, 2005; WANG, LIN e JUANG, 2003).

A Resolução CONAMA 430 estabelece as concentrações máximas para o lançamento de metais pesados em corpos receptores, e para atender a esses padrões, as indústrias aplicam diversos tipos de tratamento em suas águas residuárias, tais como a adsorção, a precipitação química, o tratamento por membranas, oxidação avançada, técnicas eletroquímicas, tratamento biológico, dentre outros (WANG, LIN e JUANG, 2003).

A adsorção se mostra um método com boa eficiência na remoção de metais pesados em soluções aquosas. Para este processo, o principal e mais utilizado adsorvente é o carvão ativado, que é produzido a partir da carbonização de materiais orgânicos, porém muitas vezes se torna inviável pelo alto custo da obtenção deste.

Em vista disto, muitos adsorventes naturais vem sendo estudados ao longo dos anos, como resíduos de agricultura, fibra de plantas, argila, zeólitas, dentre outros. Estes se apresentam como uma alternativa eficiente e de baixo custo para o tratamento dos efluentes industriais (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011).

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é realizar estudos da cinética de adsorção, isothermas de adsorção e processo termodinâmico na adsorção de Fe(II) de soluções aquosas a partir da utilização de adsorvente natural proveniente de resíduos da agricultura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Problemática ambiental

A poluição das águas e do solo devido ao descarte inadequado de efluentes industriais é um fator de grande preocupação mundial, e o tratamento destes é de extrema importância antes de sua disposição final em corpos receptores (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Um dos principais danos ocasionados pela disposição inadequada dos efluentes industriais é a disponibilização de metais pesados no meio, tais como o Cd, Pb, Cu, Zn, Fe e Cr. Esses compostos podem ser provenientes dos mais variados ramos da indústrias, como galvanoplastia, metalúrgicas, curtumes e a partir da fabricação de produtos químicos (MEENA *et al.*, 2005; MAHMOUD *et al.*, 2010).

A presença desses metais nos sistemas aquáticos representam graves riscos à saúde humana e de outros organismos vivos. Ao contrário das substâncias orgânicas, metais pesados não são biodegradáveis e podem ser acumulados no corpo humano através do contato direto ou da alimentação, causando diversas doenças e distúrbios àqueles expostos a essas substâncias (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; WANG, LIN e JUANG, 2003).

A Resolução CONAMA 430 (2011) estabelece parâmetros para a emissão de efluentes em corpos receptores, e para atender a esses critérios, as indústrias devem encontrar formas de tratamento de seus efluentes.

Para a remoção de metais pesados da água residuária, os métodos mais utilizados na indústria são a eletrocoagulação e precipitação química (MEUNIER *et al.*, 2006; KOBAYASHI *et al.*, 2011), osmose reversa (CUI *et al.*, 2014) e separação por membranas (KATSOU, MALAMIS e LOIZIDOU, 2011). Outro processo que se mostra eficaz para a remoção de íons metálicos desses efluentes é o processo de adsorção (MOHAN e GANDHIMATHI, 2009).

3.2. Adsorventes

Os adsorventes usados para remoção de contaminantes da água residuária podem ser de diferentes natureza, como baseados em carvões ativados; derivados de resíduos industriais,

como cinzas voláteis e lodo; biossorventes, como a quitosana; diversos, como nano-alumina e pasta de cimento; adsorventes naturais, como argila e zeólitas e; adsorventes derivados de resíduos da agricultura, como bagaço de cana e casca de amendoim (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2011). O presente estudo avaliou adsorvente derivado da agricultura.

Resíduos provenientes da agricultura se mostram eficientes na remoção de metais pesados na água, além de serem adquiridos com facilidade e baixo custo, estes são boa forma de reutilização desses materiais. A utilização de resíduos de plantas para tratamento de efluentes necessita de técnicas simples para a sua aplicação e apresentam boa capacidade de adsorção (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Dentre os adsorventes naturais derivados de resíduos da agricultura, pode-se citar o bagaço de cana (MULINARI e SILVA, 2008; KARNITZ JUNIOR *et al.*, 2009; HOMAGAI, GHIMIRE e INOUE, 2010), resíduos de laranja (SOUZA *et al.*, 2012), farelo de trigo, sabugo de milho, resíduos de frutas e vegetais, resíduos de mandioca, fibra de plantas, casca de árvores, biomassa de alfaça, dentre outros (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

A casca de amendoim já foi testada ativada quimicamente e também para a produção de carvão ativado apresentando eficiência na remoção de muitos contaminantes, mas ainda são escassos estudos sobre a utilização da casca de amendoim *in natura* como adsorvente (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012; RUNPING *et al.*, 2008; TANYILDIZI, 2011).

Dentre as características desse adsorvente, destaca-se a sua baixa densidade e o seu grande volume. Sua porosidade é de 61,7% e solubilidade em água é de 0,74%. Atualmente o uso desses resíduos destina-se, na sua maioria, à alimentação de animais ou queima para obtenção de energia (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012; BROWN *et al.*, 2000).

Os maiores produtores de amendoim do mundo são a China e os Estados Unidos (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012). No Brasil, a maior produção de amendoim na safra 2011/2012 ocorreu na região sudeste, mais especificamente no estado de São Paulo, e ocorreu uma produção razoável na região sul e nordeste (CONAB, 2014).

3.3. Ferro

No ambiente, os elementos podem estar presentes em diferentes formas químicas, que diferem em seu comportamento químico, biodisponibilidade e toxicidade. O íon ferro está presente nas águas naturais em dois estados de oxidação, Fe(II) e Fe(III), e estes são essenciais

micronutrientes para organismos e plantas.

O íon ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e está presente em diferentes rochas e solos minerais. Esse elemento desempenha um papel essencial no processo de fotossíntese e é o nutriente limitante para o crescimento de fitoplâncton em algumas áreas do oceano. É um composto importante na biosfera servindo como centro ativo de uma vasta gama de proteínas, porém, se estes estão em excesso no meio, podem se tornar tóxicos (WANNGAH, AB GHANI e KAMARI, 2005).

Altas cargas do íon ferro despejadas em corpos hídricos podem causar problemas ao chegar às estações de distribuição para o abastecimento humano. A presença desse contaminante na água de abastecimento pode causar um sabor amargo e adstringente na água, além de conferir à esta uma coloração amarelada e turva, devido a precipitação do Fe(II) ao Fe(III), quando oxidado. Os sais ferrosos podem ser oxidados na água mais facilmente, formando óxidos férricos insolúveis que floculam e decantam, devido a esse fator, em águas aeradas não há uma grande presença de sais de íon Ferro (LUZ *et al.*, 2011).

De acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores, a concentração máxima de Ferro dissolvido que poderá ser disposto em um corpo receptor é de 15 mg L⁻¹.

3.4. Adsorção

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em uma solução em uma interface apropriada, é a transferência de massa de uma solução em fase líquida para uma fase sólida.

O adsorbato é a substância que é transferida da solução para a interface. Essa interface é o adsorvente e este pode estar na fase sólida como também na líquida ou gasosa, e é onde o adsorbato será acumulado. No presente trabalho será estudada a interface líquido-sólido, ou seja, o adsorbato será transferido de uma solução aquosa para um adsorvente sólido.

O processo de adsorção pode ser definido em torno de quatro etapas:

- Transporte de massa da solução: envolve o movimento do material a ser adsorvido da fase líquida para a camada limite em torno do adsorvente;
- Transporte por difusão do filme: envolve o transporte por difusão da substância através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;

- Transporte através dos poros: envolve o transporte do material a ser adsorvido através dos poros do adsorvente pela combinação da difusão molecular através do líquido dos poros e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente;
- Adsorção: envolve a fixação do material a ser adsorvido nos sítios de adsorção disponíveis do adsorvente.

A adsorção pode ocorrer na superfície externa e nos poros do adsorvente, que podem ser divididos pelo tamanho como microporos, mesoporos, macroporos e megaporos. As forças de adsorção que atuam nesse processo são as carga pontuais e dipolo, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, ligação covalente com a reação, espécies neutras de carga pontual e cargas Coulômbica inversa (METCALF e EDDY, 2003).

Segundo Borba (2006), a adsorção pode ser de natureza física ou química, e embora seja difícil diferenciar estas duas, elas possuem características diferentes entre si. A adsorção física apresenta baixo calor de adsorção, forma monocamada ou multicamada e não há dissociação de espécies adsorvidas. Na adsorção química, ocorre um alto calor de adsorção, acontece a formação apenas de monocamada e pode haver dissociação das espécies adsorvidas.

Ainda, quando o processo de adsorção é físico, ele é significativo somente em baixas temperaturas, a adsorção é rápida, não ativada e reversível e não há transferência de elétron, embora possa haver polarização do adsorbato. No processo químico, é possível acontecer em uma larga escala de temperaturas, a adsorção pode ser lenta e irreversível e com transferência de elétrons formando ligação entre adsorbato e adsorvente (BORBA, 2006).

A quantidade de Fe(II) por unidade de massa de adsorvente é calculada através do seguinte balanço de massa (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012; DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad (3.1)$$

Onde: q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); V = volume da solução (L); C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1}); w = massa de adsorvente (g).

3.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a relação entre o tempo de contato e a adsorção do contaminante na solução aquosa e pode ser descrita por diversos modelos, como Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula (ANANDKUMAR e MANDAL, 2009; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

3.4.1.1. Equação de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Pseudo-Primeira Ordem é expressa pela seguinte fórmula (DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \quad (3.2)$$

Onde: k_1 = constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (h^{-1}); q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1});

A equação linearizada, nas condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ quando $q_t = q_t$ e $t = t$, é expressa por (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2,303} k_1 t \quad (3.3)$$

Os valores da constante k_1 e q_e podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ por t .

3.4.1.2. Equação de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de Equação de Pseudo-Segunda Ordem pode ser expresso pela Equação 3.4 (DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.4)$$

Onde: k_2 = constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}$); q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1});

Integrando a Equação com as condições de contorno $q_t = 0$ e $t = 0$ quando $q_t = q_e$ e $t = t$, temos:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.5)$$

A Equação pode ser rearranjada e escrita como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

Os valores de q_e e k_2 são obtidos através do gráfico de t/q_t versus t . A taxa de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) podem ser calculadas através da equação:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.7)$$

3.4.1.3. Modelo de Difusão Intrapartícula

O Modelo de Difusão Intrapartícula pode ser expresso como (AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad (3.8)$$

Onde:

k_{in} = constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$); q_t = capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1}); C = intercepto com o eixo das ordenadas (mg g^{-1})

O gráfico de q_t por $t^{1/2}$ mostra uma linha reta de valores de k_{in} calculados pelo declive da reta. Os valores de C dão uma ideia sobre a espessura da camada limite, quanto maior for o intercepto, maior será a adsorção na superfície do adsorvente.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorbato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (CHEN, WU e CHONG, 2003).

3.4.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são importantes para avaliar o comportamento do processo de adsorção e examinar a relação entre adsorvente e adsorbato no equilíbrio e a máxima capacidade de adsorção do adsorvente. Dentre muitas isotermas de adsorção, as mais comumente usadas para descrever o processo de adsorção são as isotermas de Langmuir e Freundlich. Elas expressam a relação não-linear entre os íons de metal adsorvidos no adsorvente e na solução aquosa (DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012; ANANDKUMAR e MANDAL, 2009; SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011). A partir das isotermas são obtidos os parâmetros termodinâmicos relativos a adsorção (MOHAN e PITTMAN JUNIOR, 2007).

Outros modelos de isotermas de adsorção são os modelo de Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz (KOUYOUMDJIEV, 1992).

3.4.2.1. Equação de Langmuir

A Equação de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre na monocamada da superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo adsorve uma molécula de adsorbato e não há interação entre os íons adsorvidos e a energia de adsorção é constante (ANANDKUMAR e MANDAL, 2009; DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER 2012; SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011).

A Equação de Langmuir é geralmente representada por:

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{(1 + b_L C_e)} \quad (3.9)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); b_L = constante de Langmuir que mede a energia da adsorção (L mg^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1}).

Os valores dos parâmetros q_{max} e b_L são determinados através do software STATISTICA 10.0, versão gratuita para 30 dias.

A Equação também pode ser expressa adimensionalmente, em forma do fator de separação R_L . O fator de separação R_L vai determinar se a adsorção é favorável ou não.

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (3.10)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}). Se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $R_L > 1$, a adsorção não é desfavorável; se $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável; se $R_L = 0$, a adsorção é irreversível (DURANOGLU, TROCHIMCZUK, BEKER, 2012; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

3.4.2.2. Equação de Freundlich

A Equação de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas baseada na superfície heterogênea e no calor de adsorção (DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012). A expressão abrange a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial de sítios ativos e sua energia (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011).

A Equação de Freundlich é representada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3.11)$$

Onde: q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg L^{-1}); K_F = indica a capacidade da

adsorção; n_F = intensidade de adsorção.

Valores de $1/n_F$ menores do que 1, mostram que a adsorção é favorável (ANANDKUMAR e MANDAL, 2009).

3.4.2.3. Equação de Langmuir-Freundlich

A Equação de Langmuir-Freundlich é uma modificação da isoterma de Langmuir com a inclusão da equação de Freundlich, e pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{maxLF} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (3.12)$$

Onde: q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} = medida da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg L^{-1}); b_{LF} = constante de equilíbrio do modelo para um sólido heterogêneo; m_{LF} = parâmetro de heterogeneidade (entre 0 e 1).

Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Langmuir-Freundlich é reduzido para o modelo de Freundlich. Em altas concentrações de adsorbato, prediz-se que a capacidade de adsorção segue as características do modelo de Langmuir (SUBRAMANYAM e ASHUTOSH, 2012).

3.4.2.4. Equação de Radke-Prausnitz

A Equação do modelo de Radke-Prausnitz pode ser expressa da seguinte forma (KOUYOUMDJIEV, 1992):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \frac{K_{RP}}{F_{RP}} C_e^{(1-N_{RP})}} \quad (3.13)$$

Onde: K_{RP} , F_{RP} e N_{RP} são as constantes do modelo e $N_{RP} < 1$.

3.4.3. Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros como a variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°) foram calculados a partir do gráfico de $\ln b$ por $1/T$, pela seguinte equação (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012; DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012):

$$\ln b = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.14)$$

A variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.15)$$

Onde: R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = temperatura (K); b = constante de equilíbrio termodinâmico definido por q_e/C_e (L mg^{-1}).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias e Laboratório de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, campus Cerro Largo.

Os adsorventes estudados foram a casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*), bagaço de cana (*Saccharum officinarum L.*) e casca de bergamota (*Citrus reticulata*), adquiridos de um produtor na cidade de Campina das Missões, sendo que os dois primeiros sem nenhuma ativação, e o último com ativação química.

Todos os experimentos e as leituras espectrofotométricas foram realizados em triplicata, utilizando-se de um limite de confiança de 95%.

4.1. Material experimental

4.1.1. Preparo do adsorvente

Para realizar os experimentos, as cascas foram primeiramente trituradas em um triturador (IKA A11 Basic Labstore, A11BS32) e posteriormente peneiradas em peneiras de análise granulométrica (Laboratory Test Sieve), com malha de inox entre 2 mm e 1,18 mm.

Em seguida as cascas foram lavadas com água deionizada e levadas à estufa Ethiktechnology (LMC: 1008-13 e NE:8132) para a retirada da umidade. As cascas ficaram na estufa por volta de 3 horas em temperatura de 100°C, ou até que o peso não variasse mais.

4.1.2. Preparo das Soluções

Para o preparo das soluções, a massa do reagente foi pesados em balança de precisão de 0,1 mg (Shimadzu AUZ220).

Solução padrão de Fe(II):

- Solução padrão de concentração 100 mg L⁻¹: 0,0498 g do reagente FeSO₄ (99% de pureza) foi diluída em 100 mL de água destilada.

Soluções para ativação química da casca de bergamota:

- Solução de 0,1 M H₂SO₄: adicionou-se em um balão de 500 mL um volume de

2,7 mL da solução concentrada de H_2SO_4 (95 a 99% de pureza), e completou-se o balão com água destilada;

- Soluções de 0,1 M NaOH e 1 M NaOH: dilui-se 2 g e 10 g, respectivamente, do reagente NaOH (99% de pureza) em 500 mL de água destilada.

Soluções para auxílio da leitura em espectrofotômetro (GIBLER, 2013):

- Solução de orto-fenantrolina: dilui-se 1 g de 1,10-fenantrolina monoidratada em 1 L de água destilada;
- Solução tampão de acetato de amônio: dilui-se 0,25 g de acetato de amônio em 150 mL de água deionizada e adicionou-se 700 mL de ácido acético glacial (99,7 % de pureza).

4.2. Métodos analíticos

4.2.1. Curva de calibração

A metodologia seguida para a construção da curva de calibração foi segundo Gibler (2013).

Para se obter os valores de concentração de Ferro (II), foi construída uma curva de calibração utilizando-se 11 diferentes concentrações, de 0,1 a 10 mg L^{-1} .

Adicionou-se em balão volumétrico de 10 mL:

- Volumes de 0,01 a 1 mL da solução padrão;
- 4 mL da solução de orto-fenantrolina;
- 2 mL da solução tampão de acetato de amônio

A leitura foi realizada em espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visibile Spectrophotometer, ajustado para o comprimento de onda de máxima absorção de 510 nm em cubetas de acrílico com caminho ótico de 1 cm.

Foi necessária a realização de uma segunda curva de calibração após a utilização de uma nova solução tampão de acetato de amônio (GIBLER, 2013).

4.2.2. Caracterização do adsorvente

4.2.2.1. Análises físicas e químicas do adsorvente

Para a caracterização do adsorvente foram realizados ensaios de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, seguindo a metodologia segundo Luz (2009).

Para a determinação da umidade, o adsorvente foi levado à estufa a 105°C, pesado até a estabilização da massa, então subtraiu-se sua massa inicial de sua massa final, obtendo-se a umidade do adsorvente. Após esse primeiro ensaio, os adsorventes secos foram levados ao forno mufla (Zezimaq, FHMP Digi/mec), previamente aquecido a 950°C, durante 5 a 7 minutos e em seguida armazenados no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Para se determinar a quantidade de material volátil, pesou-se as amostras, subtraiu-se o peso seco do adsorvente e o peso foi obtido após a retirada do dessecador.

Para determinar a quantidade de cinzas e carbono fixo, deixou-se o forno mufla resfriar-se e foram colocadas nele novamente as amostras, o forno foi aquecido da temperatura ambiente até atingir 800°C e deixado realizar a queima completa do adsorvente. As amostras foram colocadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente e por diferença de massa foi determinado esses parâmetros.

4.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização do MEV, foram enviadas para a Universidade de Caxias do Sul amostras da casca de amendoim triturada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física do adsorvente.

4.3. Procedimento Experimental

Todos os experimentos do procedimento experimental foram realizados sob agitação de 120 RPM no agitador de banho Shaker Ethik Ethiktechnology em Erlenmeyer de 250 mL.

Após a agitação, as cascas foram separadas da solução por uma peneira de 500 µm.

Acrescentou-se na cubeta um volume de 0,8 mL das amostras da solução de Fe(II), 0,8 mL da solução de orto-fenantrolina e 0,4 mL da solução tampão de acetato de amônio, para posterior leitura espectrofotométrica em comprimento de onda de 510 nm.

4.3.1. Ativação Química da Casca de Bergamota

Os testes preliminares da ativação química das cascas de bergamota foram realizados com as soluções de 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M NaOH e 1 M NaOH, onde foram adicionadas 5 g de adsorvente em 100 mL de solução.

As cascas foram agitadas durante 2 horas em temperatura constante de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ na solução e em seguida foram levadas à estufa com temperatura de 100°C para a secagem durante um período em torno de 3 horas, ou até que toda a umidade estivesse removida.

4.3.2. Isoterma do pH

Para determinar o pH ótimo da adsorção, foram realizados testes de adsorção em uma faixa de pH de 2,00 a $10,00 \pm 0,10$. O ajuste do pH foi realizado com soluções de H_2SO_4 e NaOH e a sua medição foi realizada em pHmetro (Hanna Instruments).

Para a calibração do instrumento foram utilizados 3 soluções tampão de pH's 4,00; 7,00 e; $10,00 \pm 0,10$.

Preparou-se soluções de 5 mg L^{-1} de Fe(II); com volume de 25 mL, e adicionou-se 0,5 g de adsorvente. As soluções foram agitadas sob temperatura constante de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

4.3.3. Cinética de adsorção

Para a determinação do tempo de equilíbrio e dos parâmetros cinéticos, foram estudadas três diferentes concentrações do adsorbato, sendo elas 6 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} escolhidas com base nos trabalhos de Wan Ngah, Ghani e Kamari (2005).

Foi adicionado a 200 mL de solução de Fe(II), 0,5 g de adsorvente, e estas foram sob temperatura constante de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Durante a agitação foram retiradas alíquotas de aproximadamente 1,2 mL. Durante a primeira hora, foram retiradas alíquotas a cada 5 minutos, durante a segunda hora a cada 10 minutos, na terceira hora a cada 15 minutos, na quarta hora a cada 20 minutos e posteriormente foram retiradas alíquotas a cada 30 minutos até atingir o equilíbrio final.

4.4. Isotermas de Adsorção

Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foram testadas 8 diferentes amostras de 25 mL de solução de Ferro (II) nas concentrações de 3 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 6 mg L⁻¹, 7 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹, 9 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹.

Após preparadas as soluções, estas foram adicionadas a 0,05 g de adsorvente e agitadas durante o tempo de equilíbrio alcançado na cinética de adsorção. Foram testadas as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C \pm 1°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos do estudo da remoção de Fe(II) de uma solução aquosa sintética a partir da adsorção com casca de amendoim.

5.1. Caracterização do Adsorvente

5.1.1. Análises físicas e químicas do adsorvente

Após a secagem das amostras de adsorvente, foi realizada a caracterização imediata do adsorvente, com os resultados mostrados na Tabela 5.1 a seguir.

Tabela 5. 1. Caracterização física e química da casca de amendoim

Parâmetros	(% B.S.)
Umidade	10,24
Cinzas	75,78
Matéria Volátil	11,34
Carbono Fixo	2,64

A casca de amendoim apresentou alta quantidade de cinzas e baixa quantidade de carbono fixo, devido ao fato de ser um adsorvente natural com alto teor de matéria orgânica.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da superfície da casca de amendoim foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 40, 100, 500 e 1000 vezes e são apresentadas na Figura 5.1.

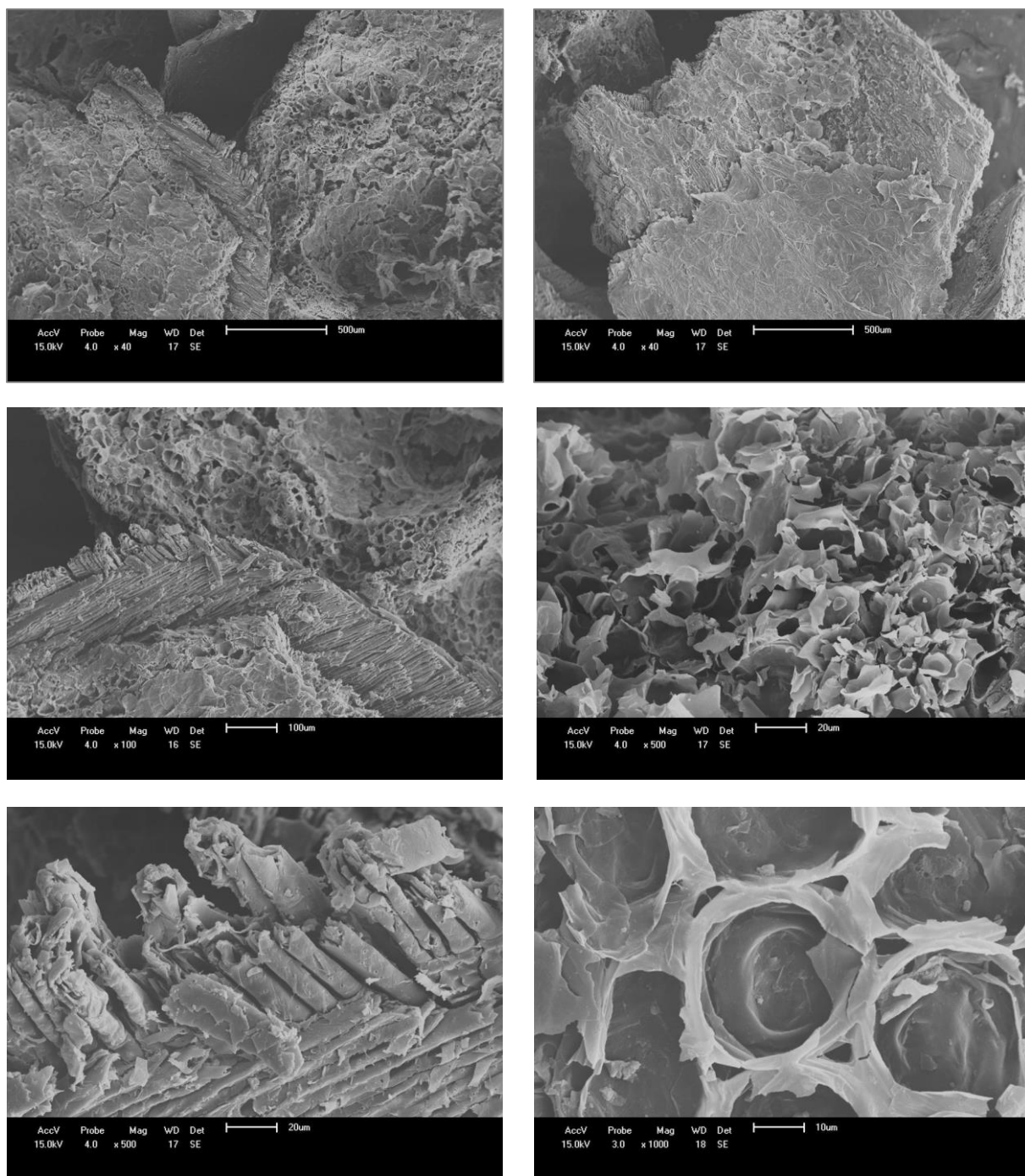


Figura 5. 1.Micrografias da casca de amendoim

Após analisar as imagens obtidas através do MEV, pode-se observar que a casca de amendoim apresenta uma superfície heterogênea, pois é um adsorvente natural sem nenhuma ativação.

5.2. Curva de Calibração

A curva de calibração e a Análise de Variância (ANOVA) utilizando-se um limite de confiança de 95% estão apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3 e nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Nas Figuras 5.1 e 5.2, estão ilustradas as curvas de calibração com suas respectivas equações e coeficiente de correlação, que apresentaram bons resultados de 0,99.

Para ambas as curvas calculou-se uma precisão de repetitividade intradia que apresentaram bons resultados, maiores que 97% (RIBANI, *et. al.*, 2004).

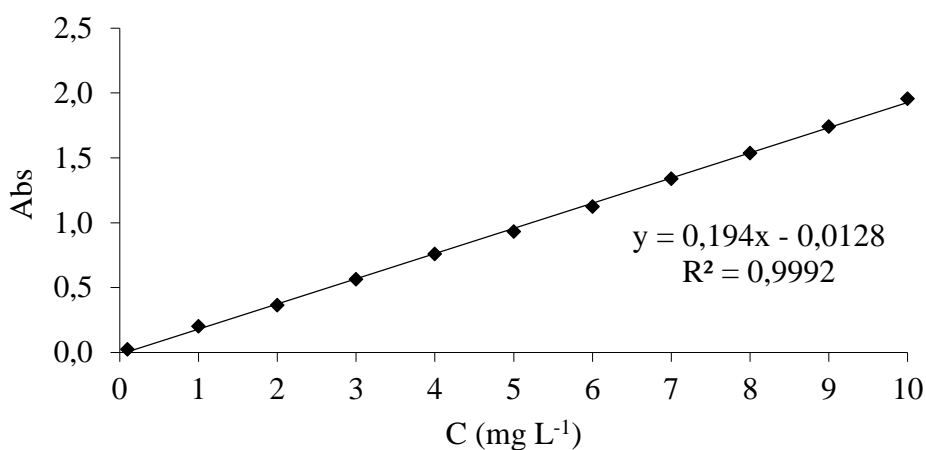


Figura 5. 2. Curva de calibração 1 para o Fe(II), com precisão intradia de 97,3%.

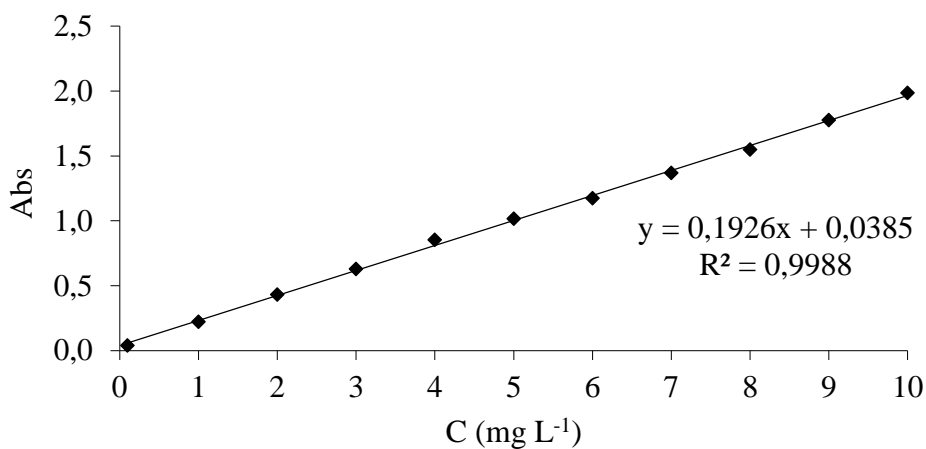


Figura 5. 3. Curva de calibração 2 do Fe(II), com precisão intradia de 98,1%.

A curva de calibração 1 foi utilizada para os testes preliminares de escolha do adsorvente, testes de pH e para a cinética de adsorção da concentração de 10 mg L⁻¹. A curva de calibração 2 foi utilizada para a cinética de adsorção das concentrações de 6 e 8 mg L⁻¹, e para as isotermas de adsorção.

Para a validação do modelo realizou-se a Análise de Variância (ANOVA).

Tabela 5. 2. Parâmetros de regressão, resultados da análise de variância e apresentação dos limites de quantificação e detecção para quantificação de Ferro por espectrofotometria UV-Vis.

Parâmetros	Ferro ^a
Faixa de concentração linear	0,1 – 10,0 (mg L ⁻¹)
Inclinação ± desvio padrão (A)	0,194 ± 0,002
Intercepto ± desvio padrão (B)	-0,013 ± 0,018
Coeficiente de Correlação (r)	0,9992
Análise de variância	
Regressão linear ^b	5584,31 (4,30)
Desvio da Linearidade ^b	2508,80 (2,34)
Limites	
LOQ (mg L ⁻¹)	0,025
LOD (mg L ⁻¹)	0,008

^a Dados obtidos a partir de três curvas padrões

^b Valores em parênteses correspondem aos valores críticos de *F* para *P* = 0,05

Tabela 5. 3. Parâmetros de regressão, resultados da análise de variância e apresentação dos limites de quantificação e detecção para quantificação de Ferro por espectrofotometria UV-Vis.

Parâmetros	Ferro ^a
Faixa de concentração linear	0,1 – 10,0 (mg L ⁻¹)
Inclinação ± desvio padrão (A)	0,193 ± 0,003
Intercepto ± desvio padrão (B)	0,038 ± 0,012
Coeficiente de Correlação (r)	0,9988
Análise de variância	
Regressão linear ^b	8930,21 (4,30)
Desvio da Linearidade ^b	4628,72 (2,34)
Limites	
LOQ (mg L ⁻¹)	0,025
LOD (mg L ⁻¹)	0,008

^a Dados obtidos a partir de três curvas padrões

^b Valores em parênteses correspondem aos valores críticos tabelados de *F* para *P* = 0,05

Como pode ser observado nas Tabelas 5.2 e 5.3, o valor de *F* calculado apresentou valores maiores que o *F* tabelado, concluindo que o modelo é válido para os dados obtidos.

5.3. Teste do pH

Primeiramente foram estudados três diferentes adsorventes naturais: casca de amendoim, casca de bergamota e bagaço de cana

A casca de amendoim e o bagaço de cana foram utilizados sem qualquer ativação, porém nos testes com a casca de bergamota *in natura*, os resultados obtidos não foram satisfatórios, realizando para este mais alguns testes com ativação química pelo H₂SO₄ e NaOH.

Na Tabela 5.4, estão ilustrados a porcentagem de remoção de Fe(II) pela casca de bergamota sem ativação e com três diferentes ativações químicas. Observa-se que a maior porcentagem de remoção de Fe(II) da água obteve-se com a ativação da casca de bergamota com 0,1 M de NaOH, este que foi escolhido para a realização dos testes preliminares com diferentes pHs.

Tabela 5. 4. Porcentagem de remoção de Fe(II) na água com a casca de bergamota.

Adsorvente	% de remoção
Sem ativação	24,5
0,1 M H ₂ SO ₄	37,2
0,1 M NaOH	40,4
1 M NaOH	11,6

Após os testes preliminares foi determinado o adsorvente mais eficiente para a remoção do Fe(II) da solução aquosa. Na Figura 5.3, são apresentados os resultados obtidos para a escolha do melhor adsorvente e o pH mais adequado, avaliando a casca de bergamota com ativação química de 0,1 M de NaOH, a casca de amendoim e o bagaço de cana *in natura*. O experimento foi realizado durante 1 hora a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 120 rpm.

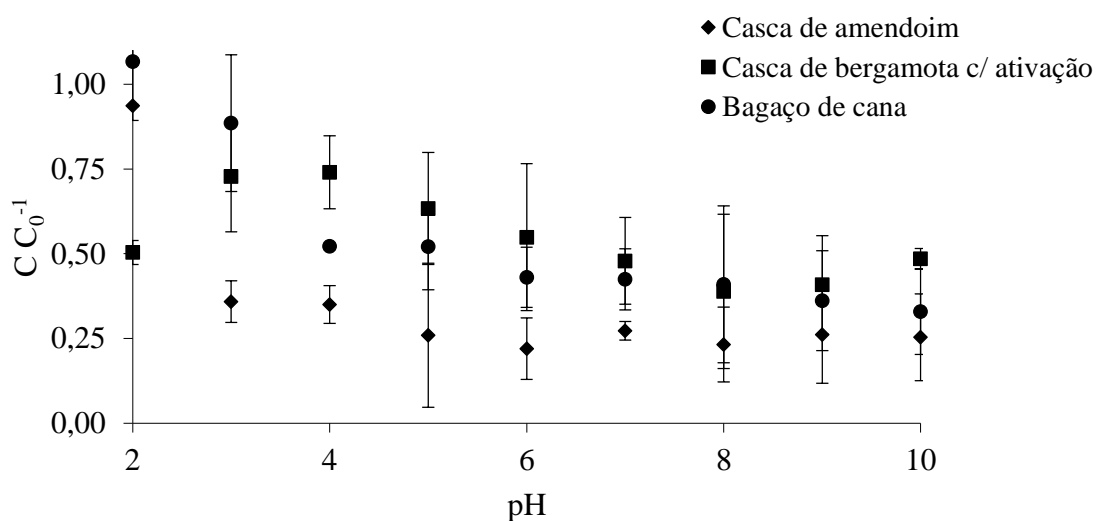


Figura 5. 4. Curva do pH para diferentes adsorventes, com concentrações de Fe(II) de 5 mg L^{-1} , 0,5 g de adsorvente.

Como pode ser observado, as menores concentrações de Fe(II) ao final do experimento foram as obtidas com a casca de amendoim. Os valores intermediários de pH para este adsorvente mostraram-se mais eficientes, sendo escolhido o pH natural, próximas de $6,00 \pm 0,10$, para a realização dos demais experimentos.

O bagaço de cana apresentou o pior resultado dentre todos, em $\text{pH } 2,00 \pm 0,10$, mas a

casca de bergamota com ativação química apresentou na maioria dos pHs, resultados de baixa adsorção.

Pesquisadores avaliaram a remoção de Cu e Zn de uma solução aquosa usando a casca de amendoim como adsorvente, também obtiveram melhores resultados de remoção com valores de pHs neutros, em torno de $6,00 \pm 0,10$ (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011).

5.4. Cinética de adsorção

A Figura 5.4 representa a cinética de adsorção de Fe(II) com casca de amendoim nas concentrações de 6, 8 e 10 mg L⁻¹, 120 rpm e 25°C $\pm 1^\circ\text{C}$,

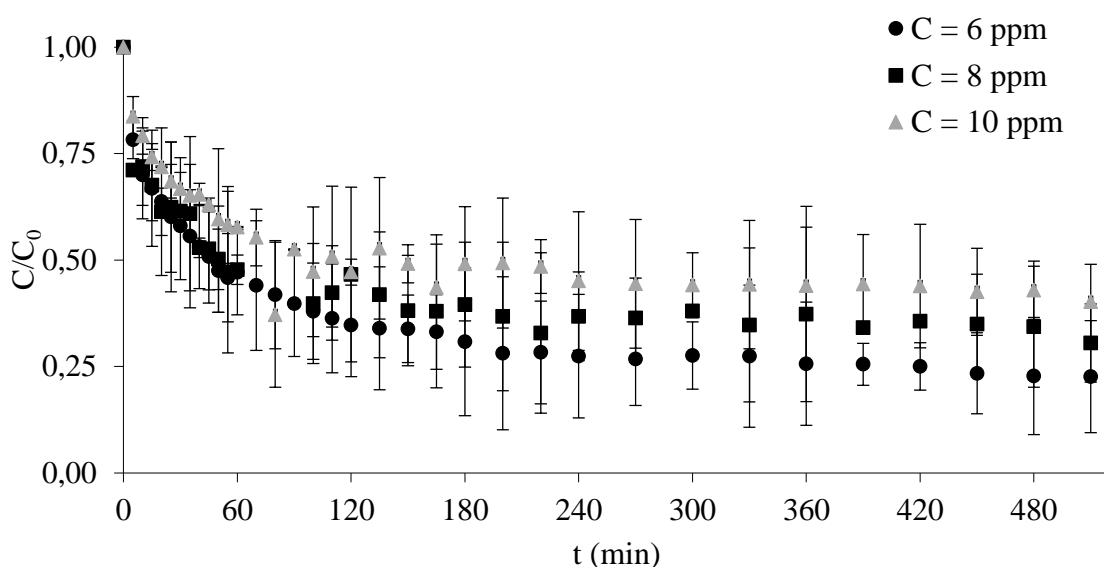


Figura 5. 5. Cinética de adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim, 0,5 g de adsorvente

Como pode ser observado através de Figura 5.4, a transferência de massa da fase fluida para a fase sólida fica constante em torno de 420 minutos. Esse tempo será utilizado para os experimentos das isotermas de adsorção.

5.4.1. Tratamento Cinético

A Figura 5.5 e 5.6 são apresentados os ajustes para a Equação de Pseudo-Segunda Ordem e Pseudo-Primeira Ordem, respectivamente, para o Fe(II), obtidas a temperatura de

25°C \pm 1°C e para concentrações de 6, 8 e 10 mg L⁻¹.

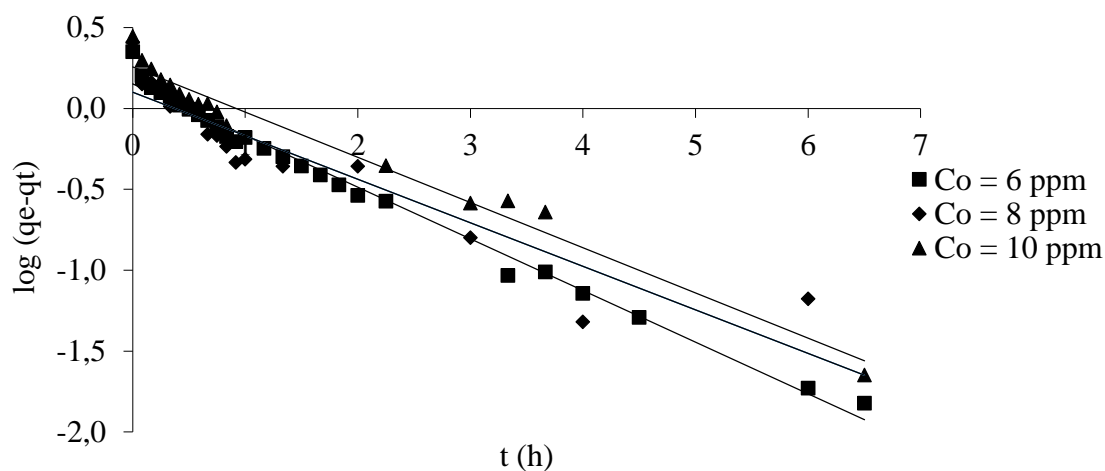


Figura 5. 6. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.

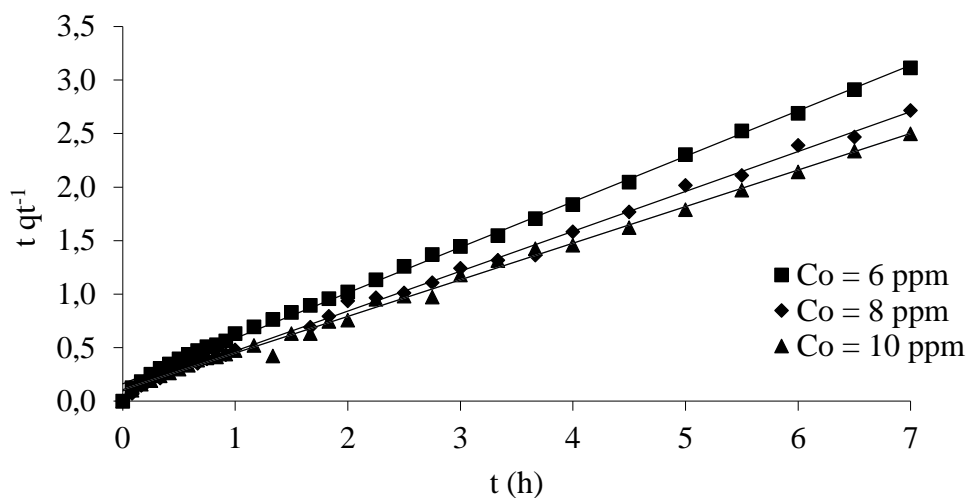


Figura 5. 7. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.

Na Tabela 5.5, estão apresentados os valores de k_1 , k_2 e seus respectivos coeficientes de correlação. Observa-se que para o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, o ajuste não foi o esperado, apresentando coeficientes de correlação menores que o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, o qual teve um bom ajuste apresentando em todas as concentrações valores de R^2 de 0,99.

Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe(II) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.

C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	k_1 (h ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
6	0,778	0,99	0,905	0,99
8	0,620	0,87	0,717	0,99
10	0,644	0,97	1,100	0,99

Os valores do coeficiente de correlação encontrados para o modelo de Pseudo-Segunda Ordem foram melhores que o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, sugere-se que a adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim ocorreu pela interação química entre os grupos superficiais do adsorvente e os íon metálicos da solução, ou seja, pode ter ocorrido adsorção química (XU *et al.*, 2013).

Nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 estão ilustrado os 3 estágios de adsorção para cada concentração estudada, onde:

- Estágio I: Adsorção instantânea na superfície;
- Estágio II: Adsorção gradual, a difusão intrapartícula é a etapa limitante;
- Estágio III: Estágio de equilíbrio final, a difusão intrapartícula começa a diminuir, devido às concentrações extremamente baixas de adsorbato na solução (VIDAL *et al.*, 2012).

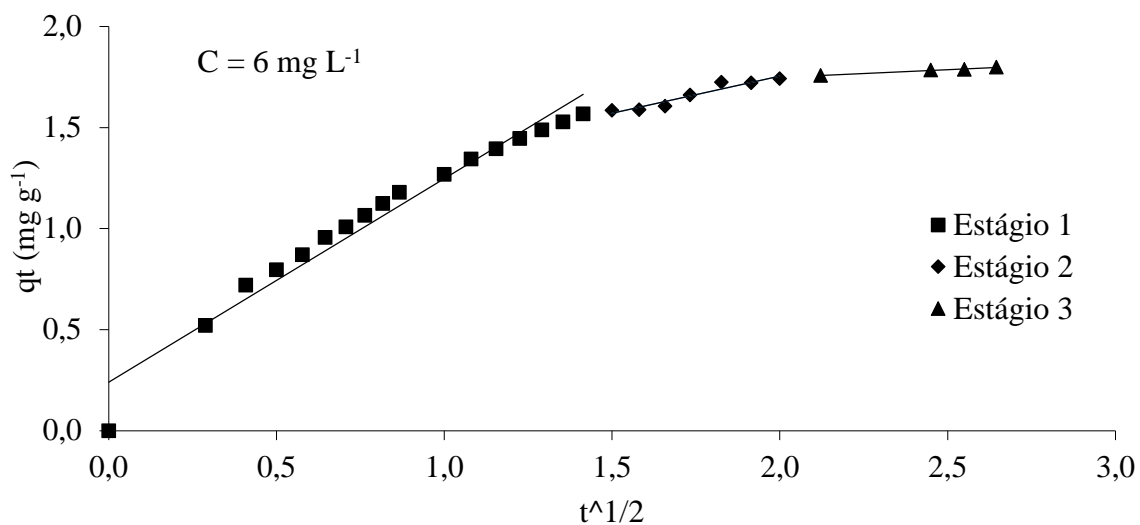


Figura 5. 8. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 6 mg L^{-1} de Fe(II), a 25°C .

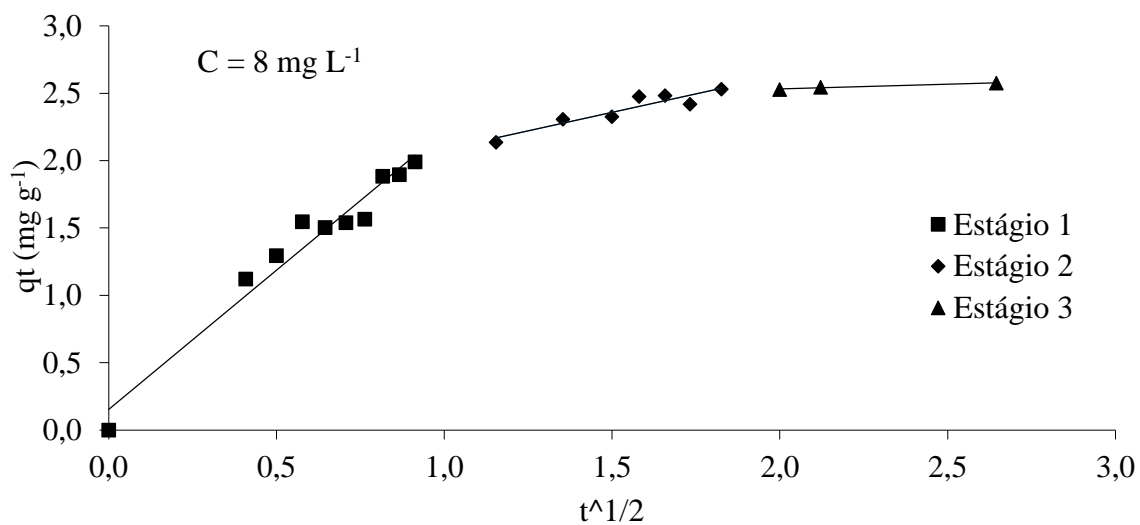


Figura 5. 9. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 8 mg L^{-1} de Fe(II), a 25°C .

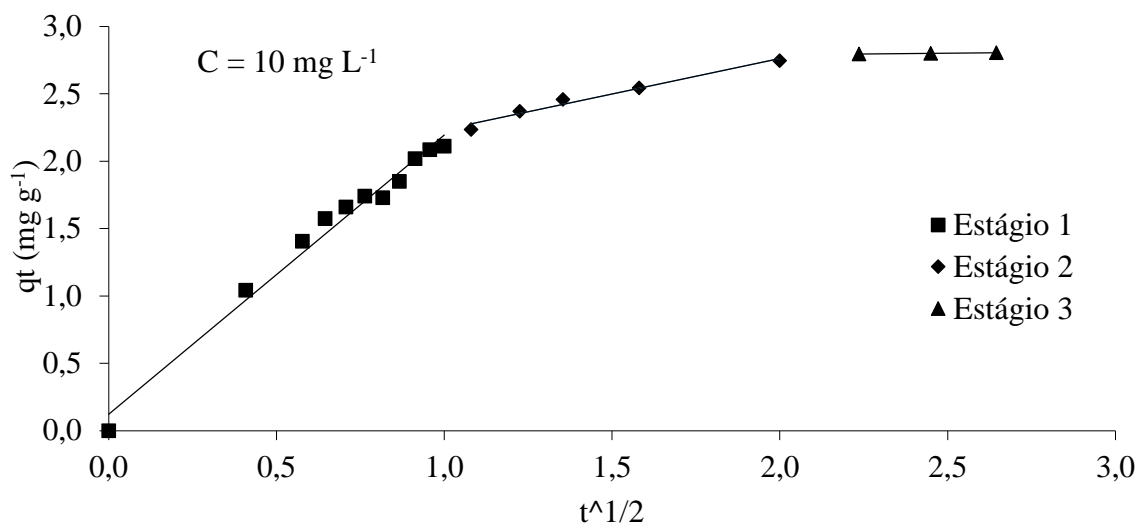


Figura 5. 10. Ajuste da Cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 10 mg L^{-1} de Fe(II), a 25°C .

Observa-se na Tabela 5.6, que os melhores coeficientes de correlação para a adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim foi apresentado no Estágio III, mostrando que a etapa que governa esse processo de adsorção é a fase de equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir, devido às concentrações extremamente baixas de adsorbato na solução e a baixa disponibilidade de sítios ativos.

O maior valor do C (intercepto) (Equação 17), foi encontrado para a concentração de 10 mg L^{-1} , concentração mais elevada, mostrando que em maiores concentrações a força motriz é maior, ocorrendo maior adsorção na superfície do adsorvente (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

Tabela 5. 6. Parâmetros do ajuste de adsorção de Fe(II) utilizando-se do modelo de Difusão Intrapartícula.

C_0 (mg L^{-1})	Difusão Intrapartícula k_{in} ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	C (mg g^{-1})	Estágio I R^2	Estágio II R^2	Estágio III R^2
6	0,075	1,600	0,96	0,92	0,98
8	0,070	2,393	0,96	0,87	0,97
10	0,021	2,748	0,98	0,97	0,99

5.5. Isotermas de Adsorção

As isotermas de equilíbrio da adsorção de Fe(II) a partir da utilização da casca de amendoim como adsorvente, foram realizadas em pH natural da solução para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C $\pm 1^\circ\text{C}$. Os experimentos foram agitados durante 7 horas para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a 120 rpm e com a utilização de 0,05 g de adsorvente. A quantidade do adsorbato removido foi determinada pela Equação 3.1.

Todos os resultados experimentais foram ajustados pelo Software STATISTICA 10.0, seguindo os modelos de Langmuir (Equações 3.9 e 3.10), Freundlich (Equação 3.11), Langmuir-Freundlich (Equação 3.12), e Radke-Prausnitz (Equação 3.13).

Na Figura 5.11 estão ilustrados os dados experimentais da concentração de equilíbrio (C_e) pela capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C $\pm 1^\circ\text{C}$.

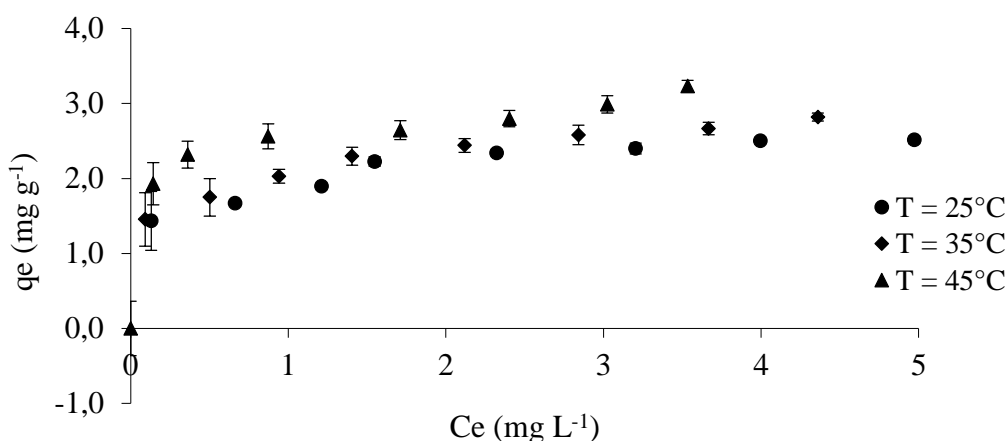


Figura 5. 11. Pontos experimentais da concentração de equilíbrio pela capacidade de adsorção para o Fe(II) em diferentes temperaturas, w = 0,05 g de adsorvente.

As isotermas apresentadas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, indicam a relação entre a quantidade de Fe(II) adsorvido na fase sólida (q_e) e concentração de equilíbrio na fase líquida (C_e).

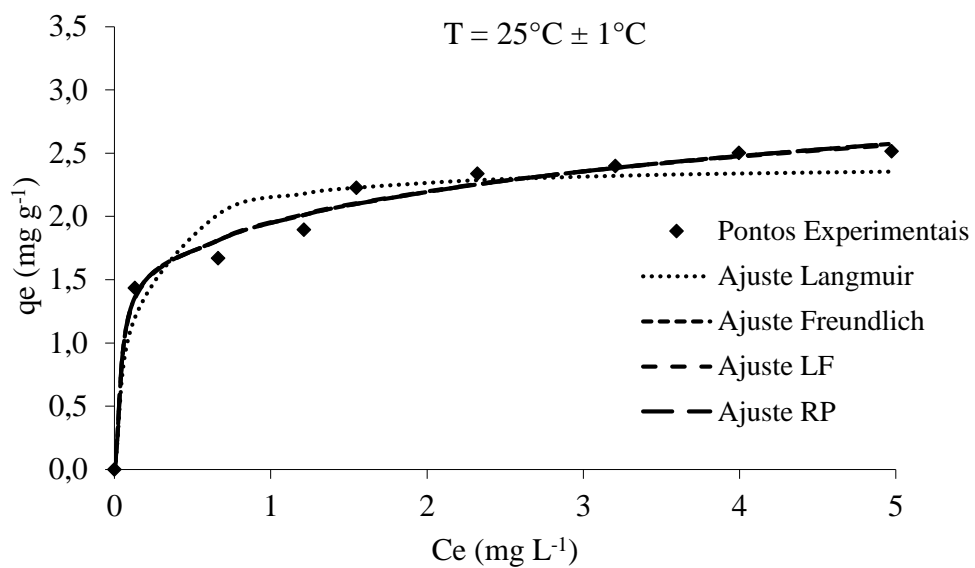


Figura 5. 12. Isotermas de adsorção do Fe(II) a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, $w = 0,05$ g de adsorvente.

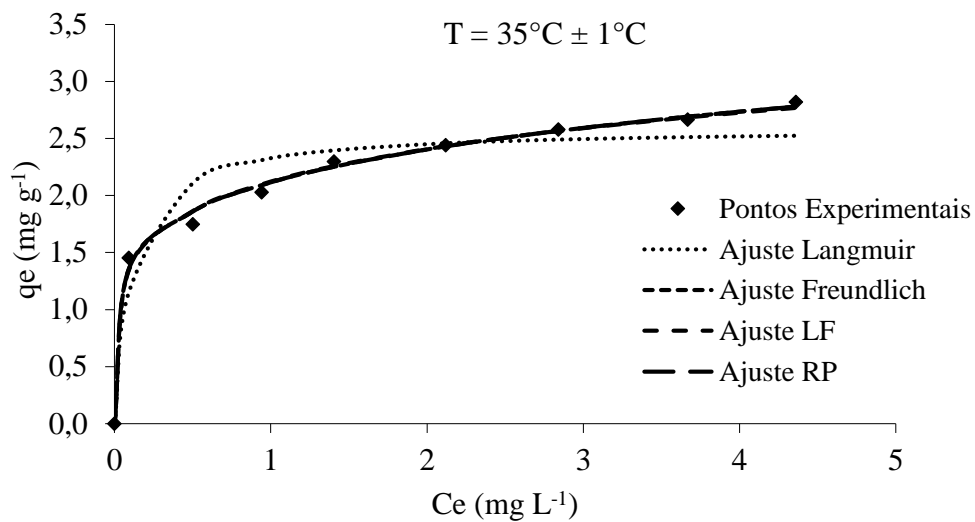


Figura 5. 13. Isotermas de adsorção do Fe(II) a $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, $w = 0,05$ g de adsorvente.

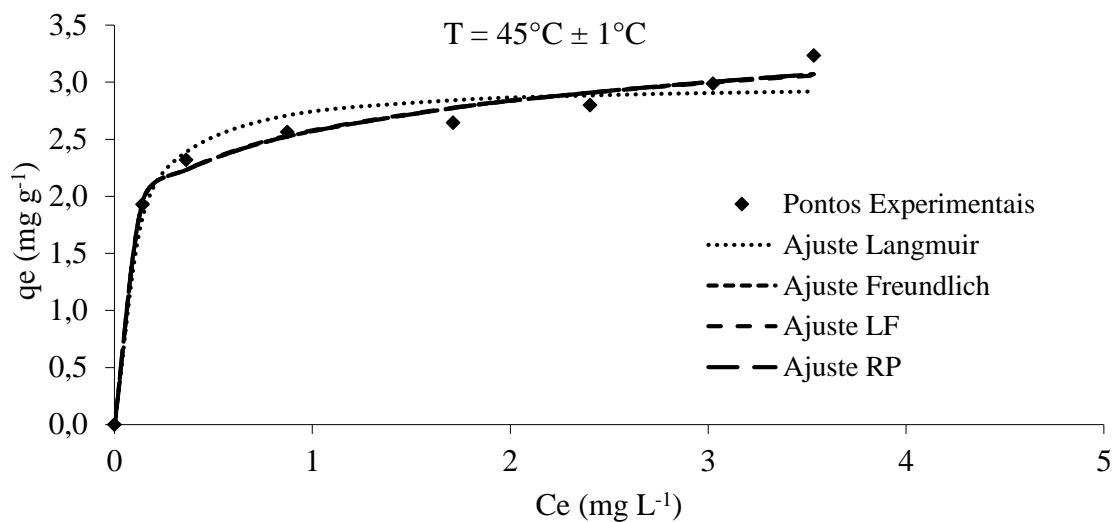


Figura 5. 14. Isoterma de adsorção do Fe(II) a $45^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, $w = 0,05$ g de adsorvente.

Os parâmetros dos modelos estudados estão apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5. 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

T (°C)	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich			
	q_{max}	R_L	b_L	R^2	$1/n_F$	n_F	K_F	R^2
	(mg g ⁻¹)		(L mg ⁻¹)					
25	2,417	0,042	7,593	0,85	0,175	5,719	1,945	0,97
35	2,591	0,037	8,766	0,85	0,186	5,390	2,115	0,99
45	2,994	0,030	10,893	0,97	0,140	7,143	2,573	0,97

* R_L para concentração de Fe(II) de 3 mg L⁻¹ (menor concentração inicial das isotermas)

Tabela 5. 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.

T (°C)	Constantes de Langmuir-Freundlich				Constantes de Radke-Prausnitz			
	q_{max}	b_{LF}	m_{LF}	R^2	K_{RP}	F_{RP}	N_{RP}	R^2
	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)			(m ³ kg ⁻¹)			
25	12,909	0,178	0,206	0,97	660563	1,945	0,175	0,97
35	16,182	0,151	0,213	0,99	1854182	2,115	0,186	0,99
45	11,196	0,300	0,180	0,97	1330035	2,573	0,140	0,97

Como visto na Tabela 5.7, os valores de R_L (entre 0 e 1) e n_F (maiores que 1), indicam que a adsorção é favorável para o Fe(II) (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012). Os coeficientes de correlação foram os mesmos nos modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, e apresentaram os melhores valores ($R^2 = 0,99$). O pior coeficiente de correlação foi de 0,85 no modelo de Langmuir.

A modelo de Freundlich frequentemente dá uma descrição adequada dos dados de adsorção de uma gama restrita de concentrações. A equação de Freundlich é adequada para superfícies altamente heterogêneas, como observou-se no MEV, conforme Figura 5.1 (ANANDKUMAR e MANDAL, 2009).

Na Tabela 5.7, a capacidade máxima de adsorção aumenta conforme se aumenta a temperatura, nessas condições pode-se dizer que a adsorção ocorre de forma endotérmica.

O aumento da adsorção com a temperatura pode ser atribuído ao aumento de sítios ativos no adsorvente ou a dessolvatação das espécies adsorventes e a diminuição da espessura da camada limite em torno do adsorvente, então a resistência à transferência de massa de adsorbato irá diminuir na camada limite (MEENA *et al.*, 2005).

Observa-se na Tabela 5.8 Quando no modelo de Radke-Prausnitz o valor de N_{RP} é igual 0, o modelo se assemelha ao de Langmuir, como ele foi diferente de 0, a curva se assemelhou mais ao modelo de Freundlich (KOUYOUMDJIEV, 1992).

A casca de amendoim se mostrou mais eficiente na remoção de Fe(II) de solução aquosa quando comparada na remoção de Fe(III) pelo carvão ativado a partir da casca de coco, obtendo um q_{max} de 2,417 mg g⁻¹, enquanto o carvão obteve 1,382 mg g⁻¹ (SEISDEDOS *et al.*, 2015).

Quando comparada na remoção de Fe(II) a partir do uso da quitosana, a casca de amendoim se mostrou menos eficiente, com q_{max} obtido com a quitosana de q_{max} de 64,100 mg g⁻¹ (WAN NGAH, GHANI E KAMARI, 2004)

5.6. Tratamento Termodinâmico

Para a construção da Figura 5.13, $\ln b$ por T^{-1} , o valor de b usado foi proveniente do modelo de Langmuir, com valor do coeficiente de correlação de 0,98. A Equação utilizada para a plotagem do gráfico foi a Equação 15, e para os resultados de energia livre de Gibbs, foi utilizada a Equação 3.14.

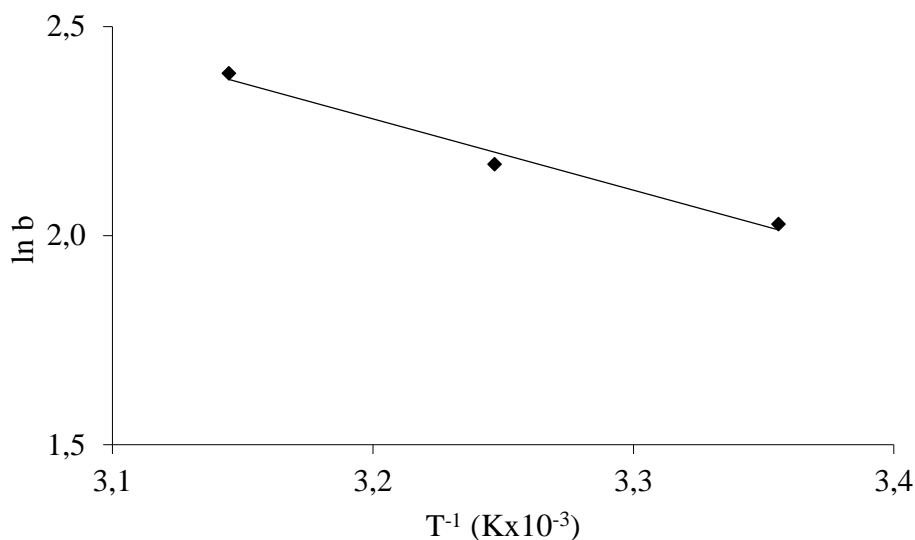


Figura 5. 15. Plote de $\ln b$ versus T^{-1} da adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim.

Tabela 5. 9. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim.

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)
298	-19,154	0,014	0,064
308	-19,797		
318	-20,440		

O aumento de ΔG° com a temperatura e os valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico e é mais favorável em altas temperaturas. Os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que a adsorção é viável e que é um processo espontâneo. Valores positivos de ΔS° indicam que a adsorção do Fe(II) causam uma desordem no sistema, ou seja, que há um movimento molecular causado pela diferença de potencial (MEENA *et al.*, 2005; XU *et al.*, 2013; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

O estudo do carvão ativado a partir da casca de amendoim não oxidada, apresenta valores de ΔG° de -12,530 kJ mol⁻¹, o que mostra a adsorção com a casca de amendoim in natura é mais favorável nas três temperaturas, pois apresentou resultados maiores de ΔG° (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

Quando comparado a outros adsorventes naturais, a casca de amendoim apresentou maior espontaneidade quando comparada a serragem e a amêndoa apresentaram valores de ΔG°

de -2,02 e 2,73, respectivamente, enquanto a casca de amendoim apresentou em sua menor temperatura, ΔG° de -19,154 kJ mol⁻¹ (DAKIKY, 2002).

6. CONCLUSÃO

O processo de adsorção mostra-se uma alternativa para a remoção de Fe(II) de soluções aquosas e a casca de amendoim utilizada como adsorvente se mostrou eficiente nesta remoção, concluindo que a utilização de adsorventes naturais com resíduos provenientes da agricultura é adequado para a remoção do metal da água.

A adsorção se mostrou possível em pH natural da solução para a remoção de Fe(II) de soluções aquosas, não sendo necessária uma mudança do pH para um melhor ajuste. Os modelos utilizados para descrever o equilíbrio termodinâmico entre adsorvente e adsorbato foram os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, e a adsorção mostrou-se endotérmica. O fator de separação de Langmuir (R_L) e o parâmetro de $(1/n_F)$ obtiveram valores entre 0 e 1, indicando que a adsorção do Fe(II) foi favorável.

Os valores de q_{max} aumentaram conforme aumentou a temperatura, indicando que o processo foi endotérmico.

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem obteve melhores valores de coeficiente de correlação (0,99) para as três concentrações estudadas. No modelo de Difusão Intrapartícula os melhores coeficientes de correlação das três concentrações estudadas foi obtido no Estágio III, mostrando que o estágio de equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula é lenta, governou a adsorção.

Os valores negativos de ΔG° indicam que o processo foi viável e espontâneo. O aumento de ΔG° com a temperatura e os valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R., NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbono prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Arábia Saudita, v. 184, p. 238-247, 2012.

ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit shell as na adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 168, p. 633-640, 2009.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, Portugal, v. 168, p. 493-504, 2011.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção em leito fixo**. 2006. 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011.

BROWN, P.; JEFcoat, I. A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Advances in Environmental Research**, Estados Unidos, v. 4, p. 19-29, 2000.

CHEN, J. P.; WU, S., CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, Singapura, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char. **Environmental International**, China, v. 31, p. 845-854, 2005.

CONAB. Amendoim Total. **Mapa da Produção Agrícola**. Acesso disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_03_19_10_53_50_bramendoimtotal2012.png> Acesso em 08 de novembro de 2014, às 16:13 h.

CUI, Y.; GE, Q.; LIU, X. Y.; CHUNG, T. S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. **Journal of Membrane Science**, Singapura, v. 467, p. 188-194, 2014.

DAKIKY, M.; KHAMIS, M.; MANASSARA, A.; MER'EB, M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**, Israel, v. 6, p. 533-540, 2002.

DURANOGLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. **Chemical Engineering Journal**, Turquia, v. 187, p. 193-202, 2012.

GIBLER, R. **Química Analítica: práticas de laboratório**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Nepal, v. 101, p. 2067-2069, 2010.

KARNITZ JUNIOR, O.; GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, Brasil, v. 77, p. 643-650, 2009.

KOBYA, M.; GEBOLOGLU, U.; ULU, F.; ONCEL, S.; DEMIRBAS, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. **Electrochimica Acta**, Turquia, v. 56, p. 5060-5070, 2011.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon**.

1992. 261 f. Tese – Univerity of Technology, 1992.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; LOIZIDOU, M. Performance of a membrane bioreactor used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. **Bioresource Technology**, Grécia, v. 102, p. 4325-4332, 2011.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsortivos na Remoção de compostos BTX presentes em Efluentes petroquímicos**. 2009. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LUZ, C.; LUZ, A. D.; FELL, E.; BONADIMAN, R. Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos. **Vetor**, Brasil, v. 21, n. 2, p. 60-71, 2011.

MAHMOUD, M. E.; HAFEZ, O. F.; ALREFAAY, A.; OSMAN, M. M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, Egito, v. 253, p. 9-15, 2010.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 122, p. 161-170, 2005.

METCALF e EDDY, Inc. Revised by TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4ª ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

MEUNIER, N.; DROGUI, P.; MONTANE, C.; HAUSLER, R.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. **Journal of Hazardous Materials**, França, v. 137, p. 581-590, 2006.

MOHAN, D.; PITTMAN JUNIOR, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, Estados Unidos, v. 142, p. 1-53, 2007.

MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 169, p. 351-359, 2009.

MULINARI, D. R.; SILVA, M. L. C. P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Brasil, v. 74, p. 617-620, 2008.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, Brasil, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RUNPING, H.; PAN, H.; ZHAOHUI, C.; ZHENHUI, Z.; MINGSHENG, T. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. **Journal of Environmental Sciences**, China, v. 20, p. 1035-1041, 2008.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, Egito, v. 2, p. 297-303, 2011.

SEISDEDOS, R. T.; LUZ, A. D.; HAUPENTHAL, L. D.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; LUZ, C. Simulação Numérica e Ensaio Experimentais da Remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. Aceito para publicação em: **Engenharia Sanitária Ambiental**, Brasil, 2015.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Brasil, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. **Int. Journal Environmental**, Índia,

v. 6, p. 265-276, 2012.

TANYILDIZI, M. S. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, Turquia, v. 168, p. 1234-1240, 2011.

VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; PIRES, M. J. R.; NASCIMENTO, R. F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of Environmental Management**, Brasil, v. 112, p. 178-185, 2012.

WAN NGAH, W. S.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, Malásia, v. 96, p. 443-450, 2005.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, Malásia, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

WANG, Y. H.; LIN, S. H.; JUANG, R. S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 102, p. 291-302, 2003.

XU, M.; YIN, P.; LIU, X.; DONG, X.; XU, Q.; QU, R. Preparation, Characterization, Adsorption Equilibrium, and Kinetics for Gold-Ion Adsorption of Spent Buckwheat Hulls Modified by Organodiphosphonic Acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, China, v. 52, p. 8114-8124, 2013.

ZAMBON, G. A. Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.